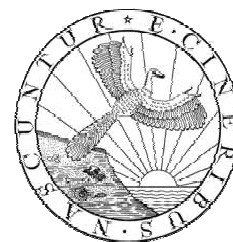


POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT PALEOBIOLOGII
im. Romana Kozłowskiego

Biomineralization and diagenesis of the stereom in extant and fossil echinoderms

(Biomineralizacja i diogeneza stereomu dzisiejszych i kopalnych szkarłupni)

Przemysław Gorzelak



Dissertation for the degree of doctor of geology presented at the Institute of Paleobiology of
Polish Academy of Sciences

Rozprawa doktorska wykonana w Instytucie Paleobiologii Polskiej Akademii Nauk pod
kierunkiem dr hab. Jarosława Stolarskiego

Warszawa 2012

Streszczenie

Szkarłupnie (Echinodermata) jako jedyna grupa wśród bezkręgowców posiada szkielet pochodzenia mezodermalnego. Składa się on z licznych płytek o gąbczastej budowie (tzw. stereom), który tworzy się w obrębie syncytium w procesie biologicznie kontrolowanej wewnątrzkomórkowej mineralizacji.

W dotychczasowej literaturze poświęconej szkieletowi dzisiejszych i kopalnych szkarłupni utrwalili się poglądy, że dane geochemiczne i izotopowe zawarte w ich szkieletach dostarczają wielu cennych danych dotyczących zmian (paleo)temperatury i składu chemicznego (w szczególności stosunku molowego Mg^{2+}/Ca^{2+}) środowiska życia tych organizmów. Do rzadkości należą prace wskazujące na zmienność sygnałów geochemicznych i izotopowych w obrębie poszczególnych części szkieletu dzisiejszych szkarłupni, i które widzą w tym zarówno przejaw zmian parametrów środowiska zewnętrznego (np. temperatury, zasolenia) jak i wpływ procesów metabolicznych (tzw. efekt życiowy). Do tej pory informacje o przestrzennej zmienności właściwości geochemicznych szkieletu szkarłupni rozpatrywano głównie w skali makromorfologicznej, zaś dane dotyczące zmienności w mniejszej skali były prawie nieznanymi. Dlatego główną motywacją przedstawionych tu badań była rewizja dotychczasowych modeli powstawania, budowy oraz diagenety stereomu szkarłupni w powiązaniu z ich charakterystyką mikro/nanostrukturalną, geochemiczną i izotopową, oraz ocena możliwości ich wykorzystania w rekonstrukcjach paleośrodowiskowych.

W pierwszej części rozprawy zaprezentowano wyniki eksperymentu związanego ze znakowaniem izotopem ^{26}Mg szkieletu jeżowców w celu precyzyjnego określenia sposobu i tempa wzrostu stereomu w skali sub-mikronowej i zaproponowania modelu biomineralizacji stereomu, również w oparciu o dodatkowe obserwacje strukturalne pozostałych gromad szkarłupni. Wyniki tego eksperymentu pozwoliły po raz pierwszy skalibrować czasowo rozwój stereomu szkarłupni w skali sub-mikronowej. Okazało się, że wzrost regenerującego się kolca na każdym szczeblu jego organizacji strukturalnej jest złożony i wieloetapowy. W początkowym etapie wzrostu stereomu następuje formowanie się cienkich i stożkowatych wyrostków (tzw. micro-spines), które rosną w tempie $125 \mu m/dzień$. W dalszym etapie sąsiednie wyrostki ulegają fuzji poprzez lateralne mostki tworząc trójwymiarową siateczkowatą strukturę, tzw. „otwarty stereom”, który ulega jednoczesnemu pogrubianiu się

w tempie 1 $\mu\text{m}/\text{dzień}$ co nadaje mu charakterystyczną warstwową strukturę obserwowaną u wszystkich gromad szkarłupni.

W kolejnej części rozprawy zaprezentowane zostały wyniki badań geochemicznych oraz izotopowych stereomu dzisiejszych liliowców łodygowych na różnym szczeblu organizacji strukturalnej (w tym mikro- i nanostrukturalnym) z wykorzystaniem zróżnicowanych metod analitycznych pozwalających przynajmniej częściowo wnikać w kontekst fizjologiczny i środowiskowy procesów biomineralizacji ich szkieletu. Wyniki tych analiz sugerują, że stereom dzisiejszych liliowców łodygowych, podobnie jak większość współczesnych węglanowych biominerałów stanowi nanokompozyt mineralno-organiczny. Badania geochemiczne wysokiej rozdzielczości (NanoSims) ich szkieletów wykazały, że centralne rejony beleczek stereomalnych wzbogacone są w Mg co jest cechą inicjalnej fazy wzrostu węglanowych szkieletów biomineralnych. Takie wzbogacenie może mieć związek ze stabilizacją amorficznej fazy węglanu wapnia, której obecność stwierdzono u szkarłupni lub/i może wynikać z różnic kinetyki wzrostu stereomu. Analiza mikro-fluorescencyjna ($\mu\text{-XRF}$ i $\mu\text{-XANES}$) pokazała, że przestrzenne rozmieszczenie siarki (S^{6+}) związanej prawdopodobnie z sulfonowanymi polisacharydami pokrywa się ze wzorem rozmieszczenia Mg w stereomie. Potwierdza to wcześniejsze poglądy odnośnie ważnej roli tych związków organicznych w procesie biomineralizacji. Badania geochemiczne i izotopowe ujawniły także bardziej złożony niż wyobrażany do tej pory obraz zróżnicowania pierwotnych sygnałów w szkieletach dzisiejszych liliowców. Na każdym szczeblu strukturalnej organizacji ich szkieletu (w obrębie pojedynczej beleczki stereomalnej, pojedynczej płytki szkieletowej jak również w obrębie całego osobnika) zaobserwowano znaczące różnice w Mg ($\sim 1 \text{ wt}\%$) oraz składzie izotopowym $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim 1 \text{ ‰}$). Występowanie wyraźnej zmienności geochemicznej i izotopowej w szkieletach dzisiejszych liliowców wskazuje na silny wpływ „efektu życiowego” na frakcjonowanie Mg oraz izotopów stabilnych węgla i tlenu. Uzyskane wyniki pozwalają zweryfikować szereg poglądów dotyczących wiarygodności użycia szkieletów liliowców w rekonstrukcjach (paleo)temperatury i geochemicznych parametrów ($\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$) środowiska życia tych organizmów. Rozpatrując procesy wpływające na zachowanie pierwotnej informacji geochemicznej i izotopowej należy uwzględnić nie tylko czynniki diagenetyczne i środowiskowe ale również (?przede wszystkim) genetyczne.

Kluczowe znaczenie w kontekście wykorzystania kopalnych szkarłupni w rekonstrukcjach paleośrodowiskowych jest także określenie wpływu zmian diagenetycznych. Nieliczne prace kwestionowały dotychczasowe kryteria określania stopnia zdiagenezowania szkieletów kopalnych szkarłupni, które bazowały na cechach mikrostrukturalnych. Słabo poznanym

aczkolwiek istotnym czynnikiem mogącym wpływać na diagenезę stereomu jest obecność w strukturze szkieletu składników organicznych. Z tych względów, w ostatniej części rozprawy zaprezentowano wyniki badań mikro- nanostrukturalnych oraz geochemicznych kopalnych szczątków szkarłupni w celu rozszerzenia dotychczasowych modeli przeobrażeń diagenetycznych stereomu a także weryfikacji obecnych hipotez dotyczących rekonstrukcji paleośrodowiska, które wykorzystują szkielety kopalnych szkarłupni bez uwzględniania rygorystycznych kryteriów oceny stopnia diagenезy. Badania te ujawniły, że spośród analizowanego materiału najlepiej zachowane szczątki stwierdzono w osadach karniku Cortiny D'Ampezzo, batonu Gnaszyna, keloweju Łukowa oraz miocenu Korytnicy. Badania szczątków tych szkarłupni z wykorzystaniem zróżnicowanych metod analitycznych pokazały, że większość pierwotnych cech mikro/nanostrukturalnych (obecność stereomu z relikdami warstwowej struktury złożonej z nanoziaren) oraz geochemicznych (wzbogacenie centralnych rejonów beleczek stereomalnych w S^{6+}) ich szkieletów nie zostało zatartych przez procesy diagenetyczne. Dzięki obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową, mikroskopu katodoluminescencyjnego z gorącą katodą oraz analizom mikrofluorescencyjnym (μ -XRF i μ -XANES) kopalnych szczątków szkarłupni rozszerzyłem model przeobrażeń diagenetycznych stereomu o cechy nanostrukturalne, geochemiczne oraz elektronoluminescencyjne. W wyniku zmian diagenetycznych stereomu, najczęściej obserwuje się zatarcie struktury warstwowej oraz nanoziarnistej co ma prawdopodobnie związek z usunięciem fazy organicznej ze szkieletu i rekrytalizacją w trakcie diagenезy powodującą intensywne zjawisko katodoluminescencji.